

천연 및 합성고무의 기계적 물성 평가

우 창 수[†] · 박 현 성

한국기계연구원 나노공정장비연구센터

(2007년 1월 9일 접수, 2007년 3월 8일 수정 및 채택)

Mechanical Properties Evaluation of Natural and Synthetic Rubber

C. S. Woo[†] and H. S. Park

Nano mechanical system research center, Korea Institute of Machinery & Materials,
Daejeon 305-343, Korea

(Received January 9, 2007, Revised & Accepted March 8, 2007)

요약 : 고무부품의 신뢰성을 확보하기 위해서 고무재료의 기계적 물성을 정확히 파악하는 것이 매우 중요하다. 본 연구에서는 천연 및 합성고무에 대해 다양한 환경조건에서 물성시험을 수행하여 경도, 신율 및 응력-변형률 관계와 동 특성을 파악하였다. 또한, 고무부품의 유한요소 해석에 필요한 비선형 재료상수를 단축인장과 이축인장시험을 통해 결정하였다.

ABSTRACT : Mechanical properties of rubber material are very important in design procedure to assure the safety and reliability of the rubber components. In this paper, the material test and accelerated heat aging test were carried out. In order to investigate the effects of heat-aging on the material properties, hardness, elongation, stress-strain curves and dynamic characteristics were obtained from various test conditions. Also, rubber material coefficients were determined by both the uniaxial and equi-biaxial tensile tests.

Keywords : Rubber material, Mechanical properties, Heat-aging, Material coefficient.

I. 서 론

대부분의 고무제품은 제품의 특성에 따라 고무 종류를 결정하고 충전제를 비롯한 여러 가지 첨가제를 특정한 비율로 배합한 혼합물 형태로 사용된다. 이때 각 재료를 선택하는 가장 중요한 점은 사용되는 제품의 용도와 사용 조건에 따른 요구 물성을 만족할 수 있어야 한다.^{1,2}

고무재료의 기계적 물성이나 동력학적 거동은 비록 같은 원료 고무를 사용하더라도 가황제의 종류나 노화 방지제의 종류나 양, 보강제나 연화제의 양 등에 따라 전혀 다르기 때문에 국내의 영세한

고무업체가 고무재료의 기계적 물성을 정확히 파악하는 것은 현실적으로 매우 어려운 실정이다. 또한, 고무재료의 물성 데이터들은 각 업체마다 요구되는 물성이 다양하고 고무 컴파운드의 구성 성분이 너무 많으므로 실험을 통해서만 가능하기 때문에 본 연구에서는 고무재료의 물성시험 방법과 평가기술의 향상을 위해서 천연고무 및 주요 합성고무를 선정하여 단축인장, 이축인장 상태에서 상온, 고온, 저온 및 노화 등 다양한 시험 조건에 따른 물성시험을 통하여 기계적 물성 데이터를 확보하였다.

고무재료가 가진 여러 가지 장점으로 인해 자동차와 철도차량의 방진 마운트, 인쇄·제지 분야의 고무 롤러, 그리고 미래 산업 분야인 반도체, 정보

[†] 대표저자(e-mail : cswoo@kimm.re.kr)

통신 및 우주항공의 요소부품으로 산업분야에 고무부품이 널리 활용되므로³ 본 연구를 통하여 고무재료의 물성시험 및 평가방법이 확립되면 고무류 기계부품 개발에 소요되는 시간과 경비를 절감하고 신뢰성 및 안전성 확보로 국산화 촉진 및 국제경쟁력 강화로 관련기술의 선진화가 달성될 것으로 생각된다.

II. 재료 및 시험

1. 고무재료

물성시험에 사용된 고무는 Table 1에 나타난 바와 같이 총 6종으로써, 천연고무인 NR과 합성고무인 아크릴로니트릴과 부타디엔의 공중합체인 NBR, 클로로프렌을 반복 단위로 한 CR, 에틸렌과 프로필렌 및 디엔과의 3원 중합체인 EPDM, 클로로술폰화 폴리에틸렌인 CSM, 탄성체의 주 사슬에 실리콘을 갖는 Si를 선정하였다.

Table 1. Rubber materials

종류	고무 분류	탄성체
NR	natural rubber	R
NBR	acrylonitrile	R
CR	polychloroprene rubber	R
EPDM	ethylene propylene diene monomer	M
CSM	chlorosulfonyl polyethylene	M
Si	silicon rubber	Si

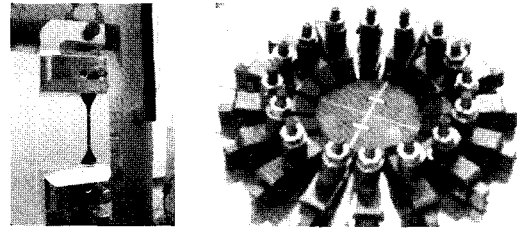
R: 불포화탄소의 사슬을 갖는 탄성체

M: 폴리메틸렌형의 포화 사슬을 갖는 탄성체

Si: 탄성체의 주 사슬에 실리콘을 갖는 탄성체

2. 물성시험 방법

고무재료는 점탄성으로 인하여 변형 속도에 영향을 받는다. 일반적으로 변형 속도가 빠를수록 재료의 응력은 증가하며, 느릴수록 응력완화현상으로 인하여 상대적으로 응력이 감소하므로 정적 물성을 얻기 위한 적절한 속도 범위는 0.007/s ~ 0.17/s 이며, 이 구간 내에서 고무의 응력-변형률 곡선은 별 차이가 없으므로 본 연구에서는 0.01/s의 동일



(a) Uniaxial

(b) Equi-biaxial

Figure 1. Mechanical tests of rubber material

한 변형률 속도로 시험을 수행하였다.⁴

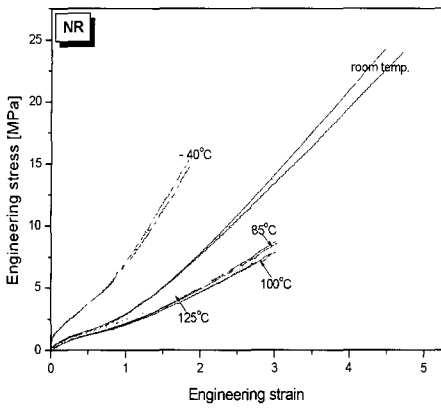
고무재료 물성시험은 단축 인장시험을 통해 상온(23 °C), 저온(-40 °C), 고온(85 °C, 100 °C, 125 °C)에서의 환경시험과 70 °C, 85 °C, 100 °C, 200 °C에서 1000시간 노화한 상태에서의 경도, 신율 변화와 응력-변형률 관계 및 동 특성을 구하여 물성 DB를 구축하였다. 단축 인장시험은 Figure 1(a)와 같이 재료시험기(testometric, UK)에 500 N 용량의 로드셀을 장착하여 수행하였으며 시편의 변형률을 측정하기 위해 레이저 신장계를 사용하였다.

단축 압축시험은 압축판과 고무시편의 접촉면에서 발생하는 마찰로 인하여 근본적으로 순수한 압축응력-변형률 관계를 얻기 어렵기 때문에 이러한 문제를 극복하기 위해 Figure 1(b)와 같이 압축시험과 동일한 변형모드를 갖는 이축인장시험⁵을 수행하여 변형률 범위에 따른 비선형 재료상수를 결정하는데 활용하였다.

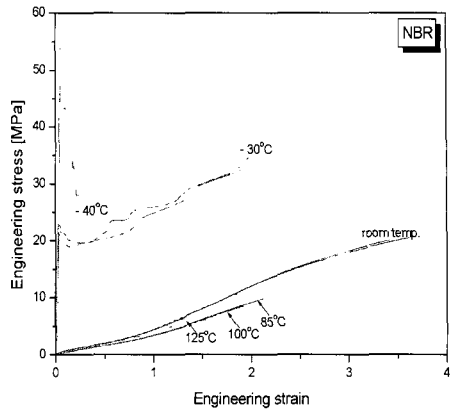
III. 결과 및 고찰

1. 환경시험

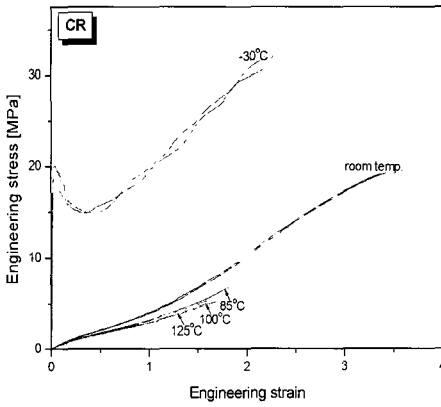
사용되는 환경 조건에 따른 고무재료의 기계적 물성을 파악하기 위해 상온(23 °C), 저온(-40 °C), 고온(85 °C, 100 °C, 125 °C) 등 다양한 온도에서 물성 시험을 수행한 결과, Figure 2에서 보는 바와 같이 온도가 높아질수록 강성이 감소하였으며 저온에서의 강성변화가 크게 나타남을 알 수 있었다. 특히 NBR, CR, 등은 유리 전이온도(Tg) 이하 영역에서 변형에 비해 강성이 매우 높음을 알 수 있었다.



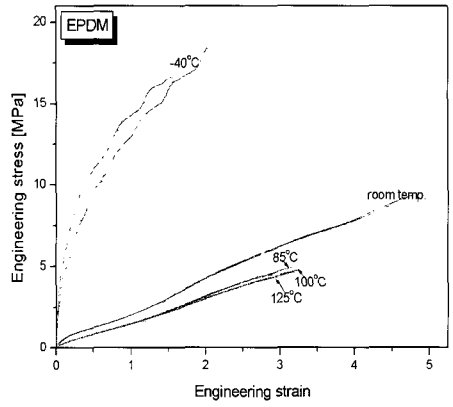
(a) NR



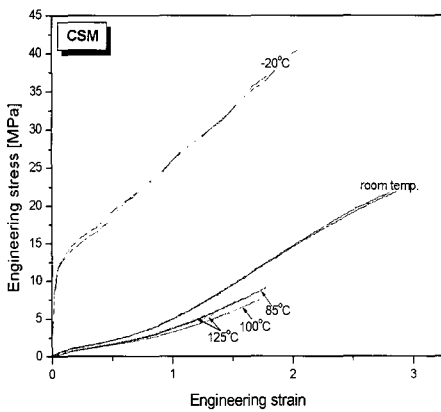
(b) NBR



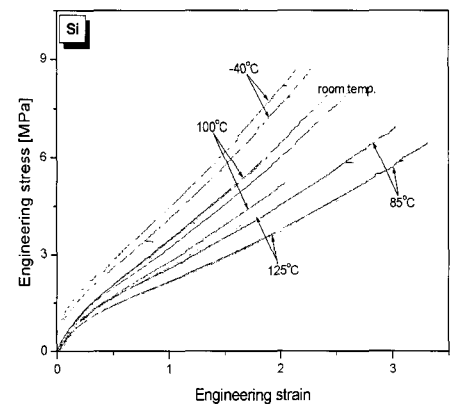
(c) CR



(d) EPDM



(e) CSM



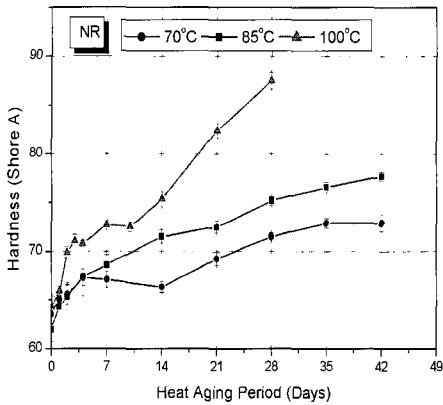
(f) Si

Figure 2. Stress-strain curve at various temperature

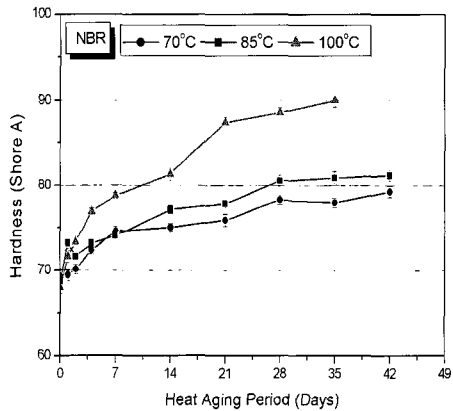
2. 열 노화시험

대부분의 고무제품들은 사용되는 환경 조건에 의해 물성 저하가 발생하여 특성 및 수명에 영향을 미치게 된다. 본 연구에서는 여러 가지 특성 저하 인자 중에서 가장 중요한 온도를 고려하여 실제 제품이 사용되는 곳의 온도보다 높은 온도에서 열 노화(heat aging)시키는 가속 시험 방법을 선택하여 고무재료의 물성변화를 파악하였다.^{6,7} 열 노화 조건은 한국산업규격인 KS M 6518에 따라 70℃, 85℃, 100℃에서 1000시간 동안 노화시간을 갖도록 하였으며 일정시간 동안 노화된 시편에 대해 24시간 상온에서 방치한 후 경도, 신율, 응력-변형률 관계를 측정하였다.

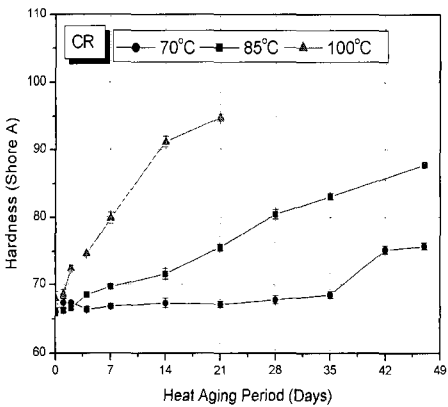
Figure 3-4는 각 노화 온도에서 시간에 따른 경도와 신율 변화를 나타낸 것으로 온도가 높고 시간이 길수록 경도가 증가하였으며 100℃에서의 경도변화는 급격히 증가됨을 알 수 있었다. 또한, 신율변화는 온도가 높고 시간이 길어짐에 따라 신율이 감소하는 경향을 나타내었으며 특히 온도가 높을수록 신율은 급격히 감소하였다. Figure 5는 인장강도시험을 통하여 응력-변형률 관계를 구한 것으로 온도가 낮은 70℃에서는 시간에 따른 특성변화가 크게 나타나지 않았으나 100℃에서는 강성변화가 뚜렷하게 나타남을 알 수 있어 각 고무재료의 노화물성을 파악할 수 있었다.



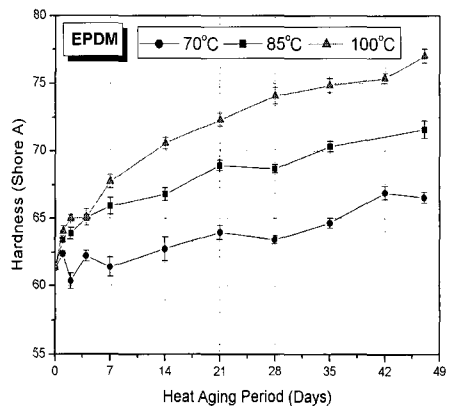
(a) NR



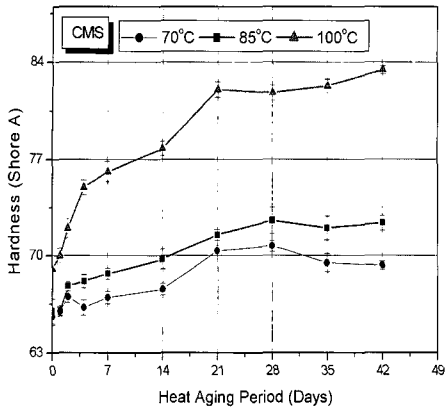
(b) NBR



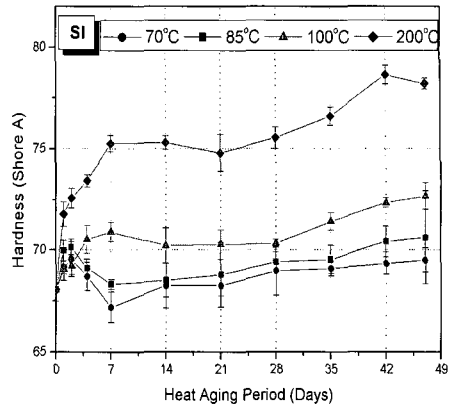
(c) CR



(d) EPDM

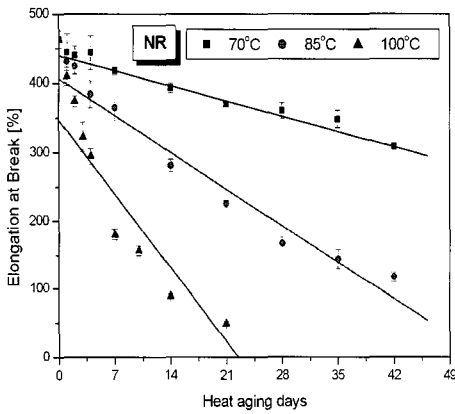


(e) CSM

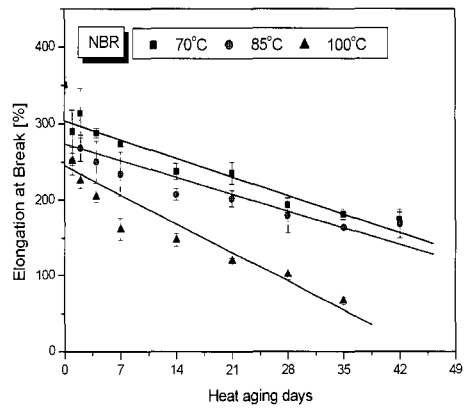


(f) Si

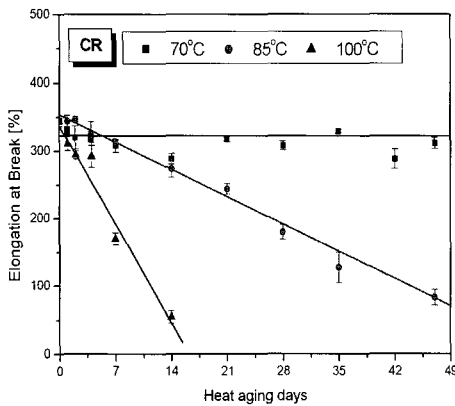
Figure 3. Change of hardness at heat aging conditions



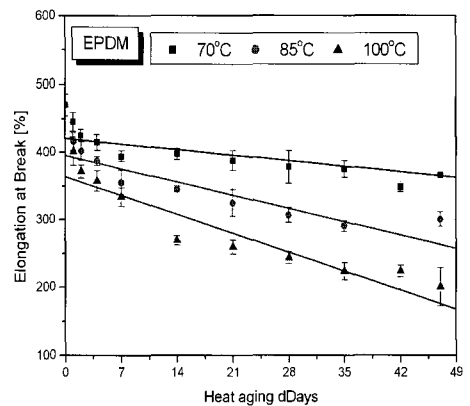
(a) NR



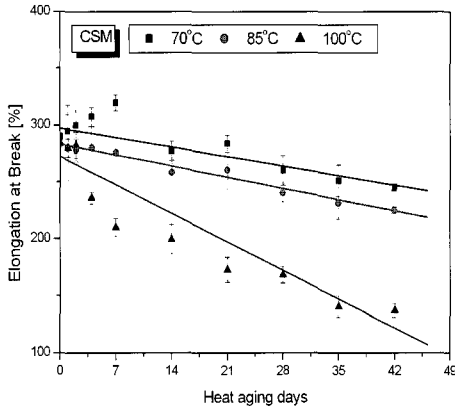
(b) NBR



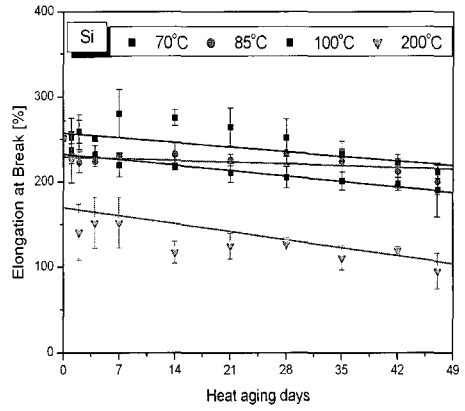
(c) CR



(d) EPDM

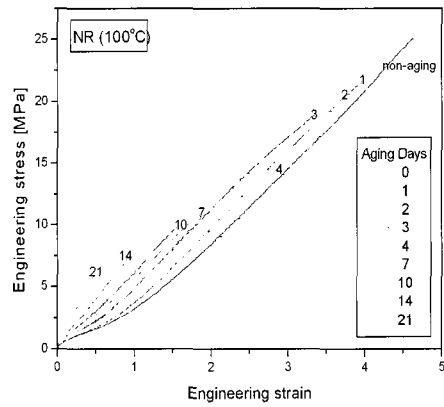
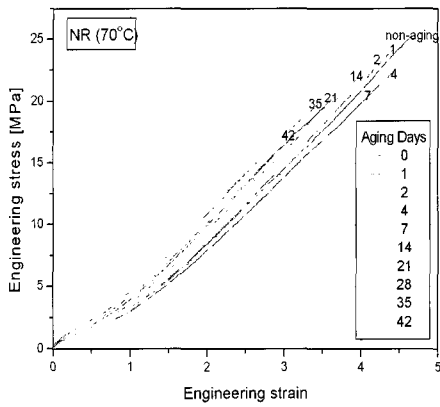


(e) CSM

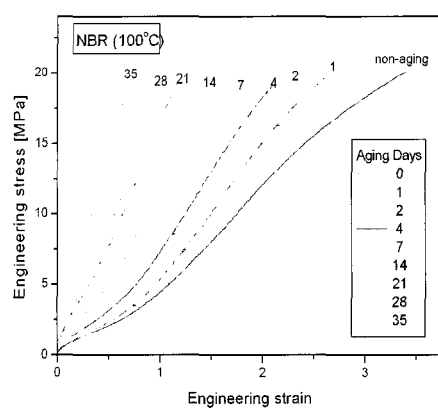
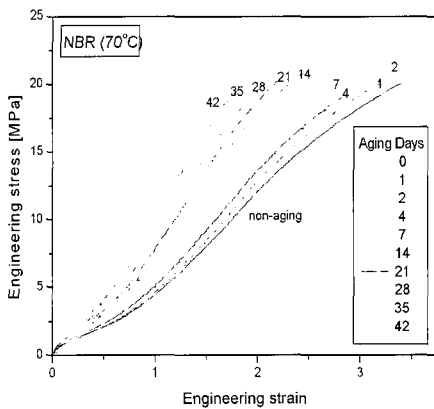


(f) Si

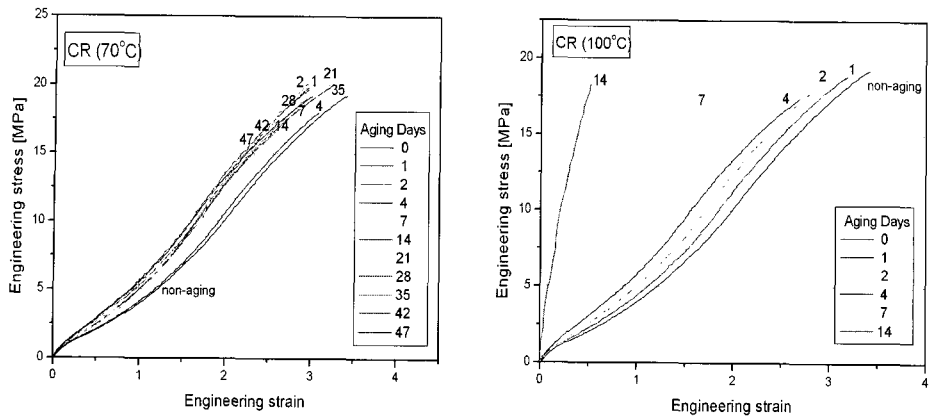
Figure 4. Change of elongation at heat aging conditions



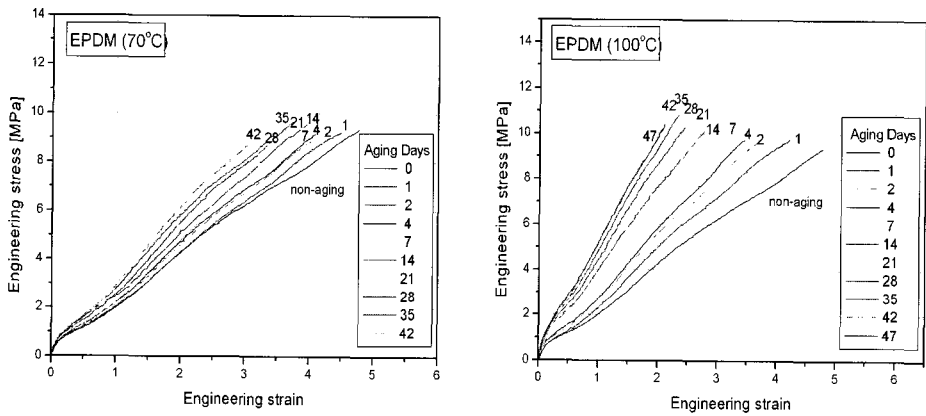
(a) NR



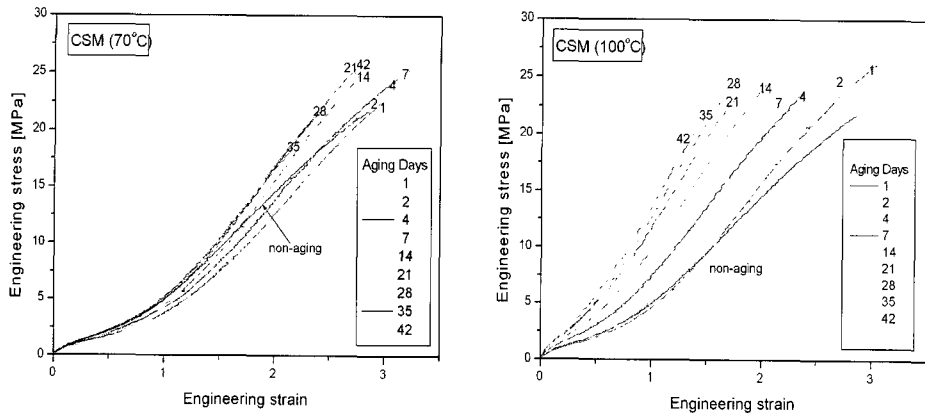
(b) NBR



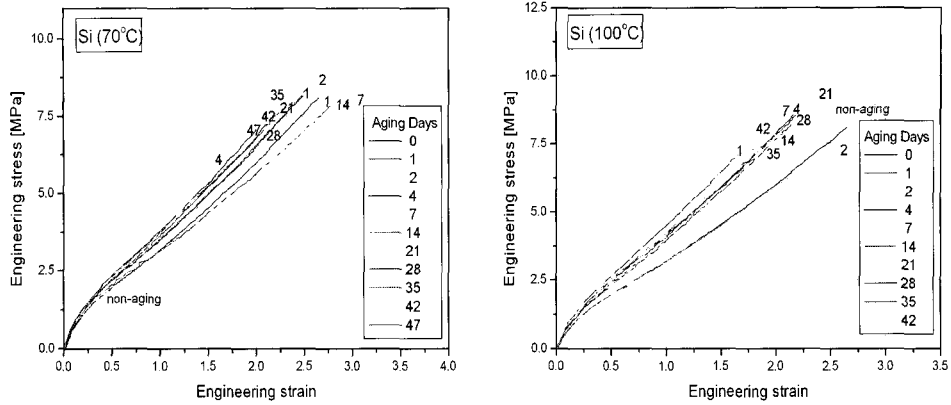
(c) CR



(d) EPDM



(e) CSM



(f) Si

Figure 5. Stress-strain curve at heat aging conditions

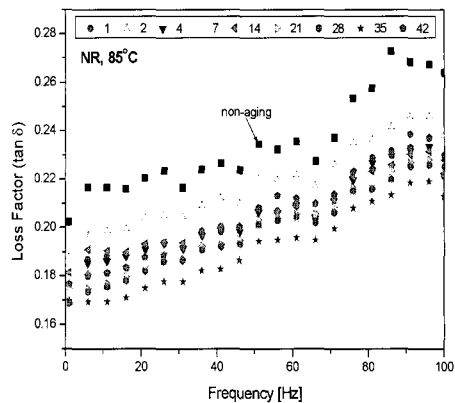
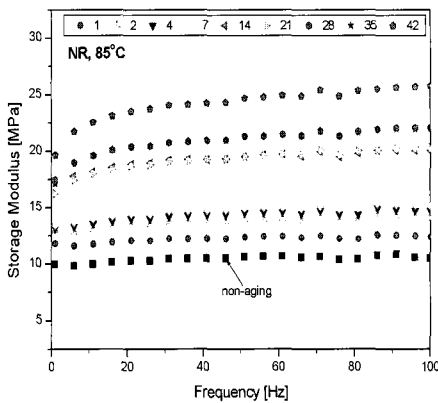
3. 동 특성시험

고무재료의 동적 성질인 저장탄성계수 및 손실계수와 유리전이온도를 파악하기 위한 동 특성시험조건은 주파수 1~100 Hz 영역에서 정적변형률 10%에 동적변형률을 1.0%로 하였으며, 고무재료의 유리 전이온도(Tg) 파악을 위해 -80 °C~100 °C 의 온도영역에서 시험을 수행하였다.

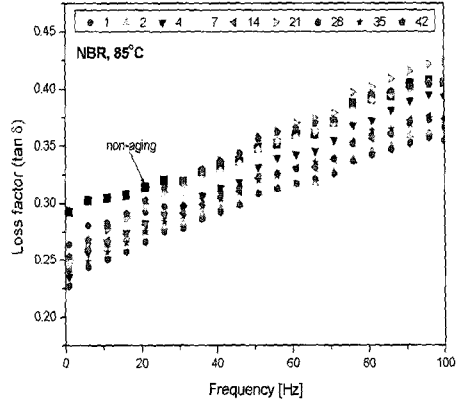
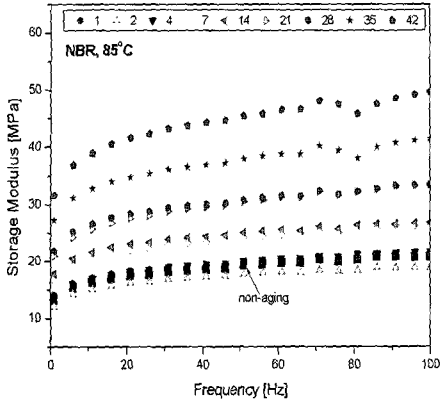
Figure 6은 85 °C에서 1000시간 노화시킨 고무재료에 대한 저장탄성계수 및 손실계수의 변화를 나타낸 것으로 노화시간이 길수록 탄성계수는 증가하였으며 손실계수는 감소하는 일반적인 고무재료

의 주파수 특성과 유사한 경향을 나타냄을 알 수 있었다.

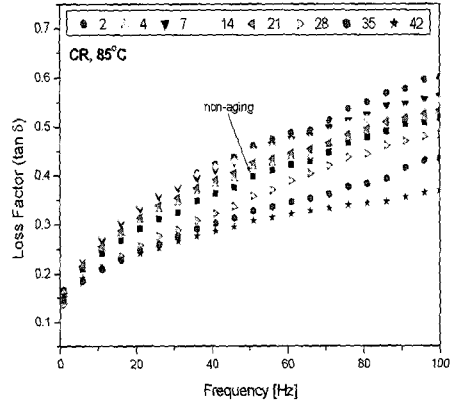
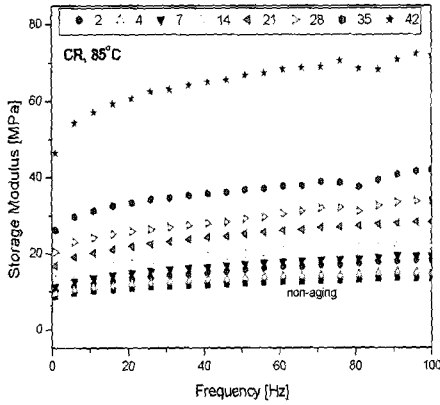
Figure 7은 각 고무재료에 대한 유리 전이온도를 나타낸 것으로 천연고무와 EPDM은 -45 °C, NBR, CR은 -20 °C 부근에서 저장탄성계수 및 손실계수가 급격히 변화하는 전이온도영역을 알 수 있었으며 Si의 유리 전이온도는 약 -80 °C 부근으로 저온 특성이 우수함을 알 수 있었다.



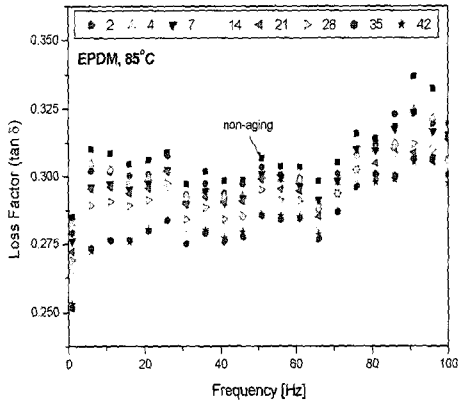
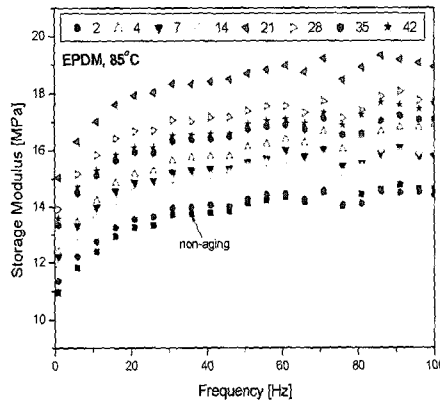
(a) NR



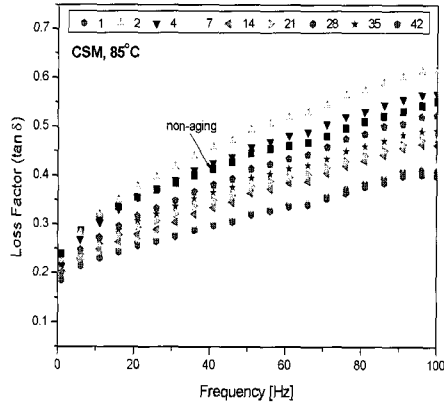
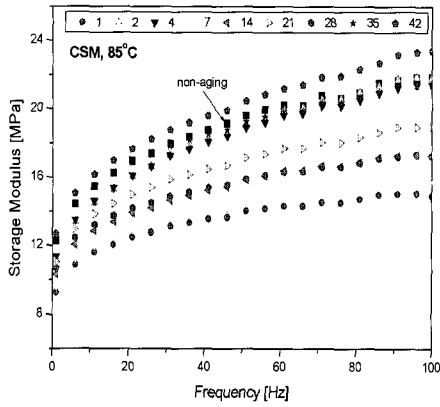
(b) NBR



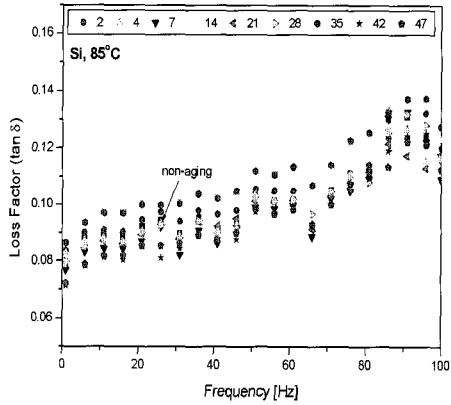
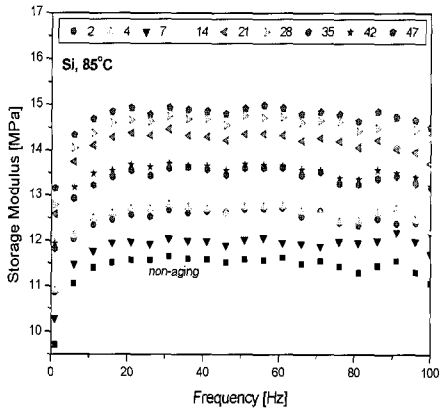
(c) CR



(d) EPDM

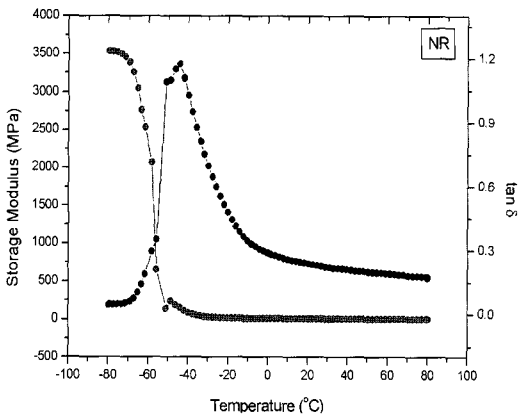


(e) CSM

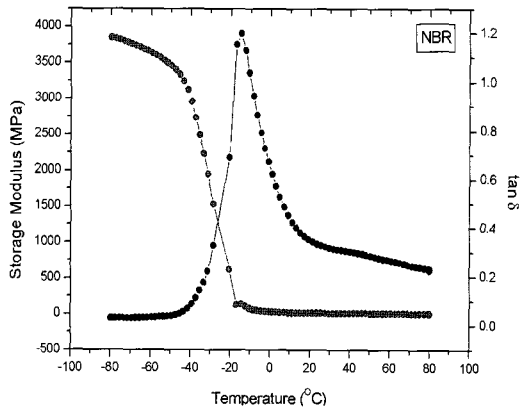


(f) Si

Figure 6. Dynamic characteristics of rubber material



(a) NR



(b) NBR

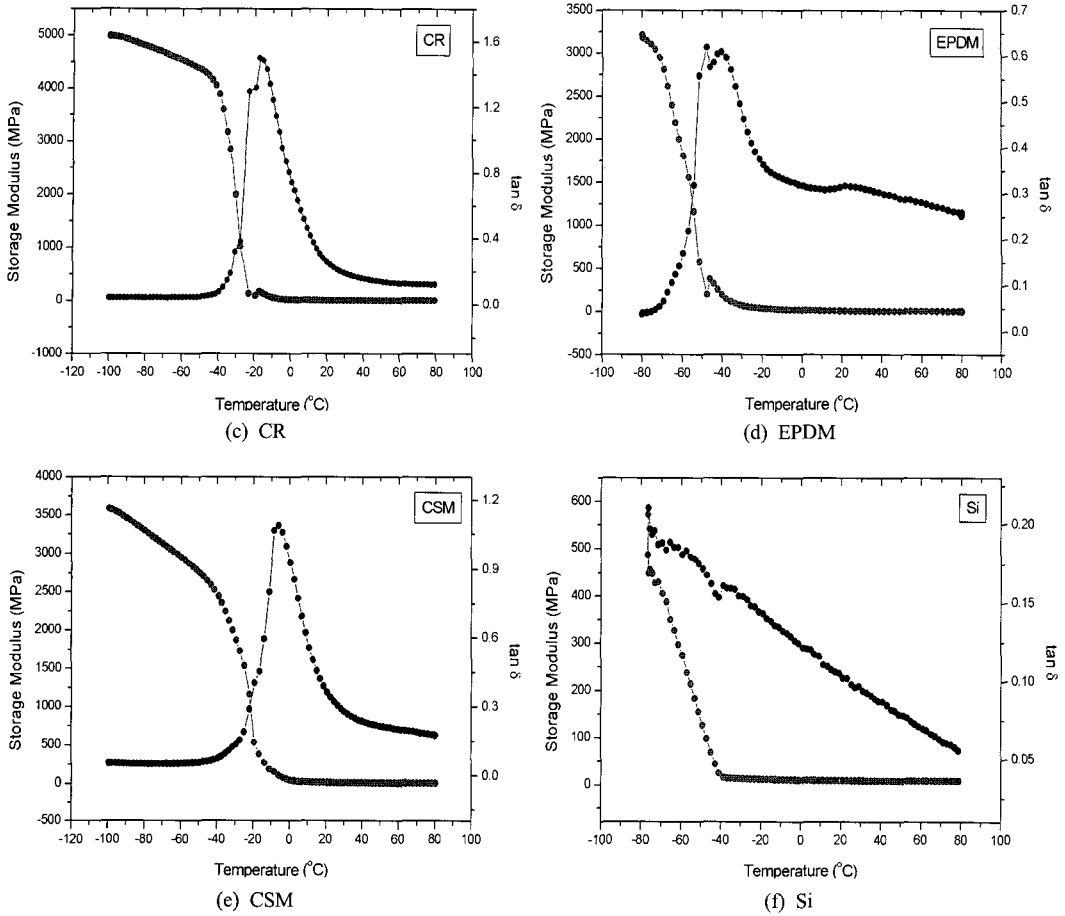


Figure 7. Glass transition temperature of rubber material

4. 고무재료상수

고무재료는 하중과 변형이 비선형 관계를 보이는 대 변형 범위에서도 탄성 거동을 보이는 초 탄성 특성을 지닌다. 이러한 고무재료의 특성은 수치적으로 고무재료의 거동을 나타내는 변형률 에너지함수(strain energy function, W)의 계수 값으로 표현할 수 있다. 고무재료의 거동은 고무 성분에 따라 큰 차이를 나타내기 때문에 시험으로부터 구한 하중-변위 관계를 가장 적절히 표현하는 변형률 에너지함수를 찾는 일이 중요한 연구대상이 되고 있다. 고무의 변형을 표현하기 위해서는 재료 거동은 탄성이며 등방성이라는 가정 하에 변형률에너지함수는 변형률 불변계수(strain invariant)의 함수로 식

(1)과 같이 표현할 수 있다.

$$W = W(I_1, I_2, I_3), W = W(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) \quad (1)$$

여기서, $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ 는 주 연신률이며, 재료가 등방성인 경우는 I_1, I_2, I_3 식(2)로 정의되는 주 연신률에 대한 불변량이다.

$$\begin{aligned} I_1 &= \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \\ I_2 &= \lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2 + \lambda_3^2 \lambda_1^2 \\ I_3 &= \lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_3^2 \end{aligned} \quad (2)$$

한편, 대부분의 고무재료는 비압축성이므로 체적 계수는 전단계수보다 상당히 크며 재료가 많이 구속되어 있지 않은 경우에는 비압축성의 가정이 타당함이 알려져 있다. 대표적인 변형률 에너지함수로는 식(3)과 같이 연신률 불변량 함수로 표시되는 다항식 형태(Rivlin)와 식(4)의 주 연신률 함수로 표시되는 오그덴(Ogden) 함수가 있다.

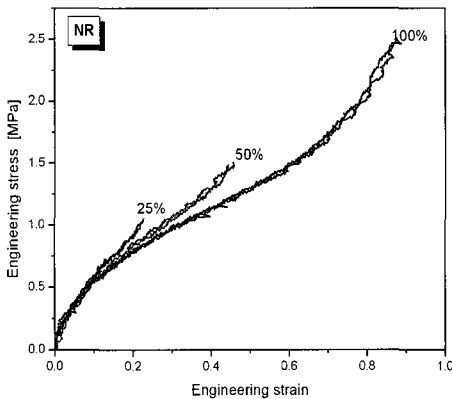
$$W(I_1, I_2) = \sum_{i+j=1}^N C_{ij} (I_1 - 3)^i (I_2 - 3)^j \quad (3)$$

$$W(\lambda) = \sum_{n=1}^N \frac{\mu_n}{\alpha_n} (\lambda_1^{\alpha_n} + \lambda_2^{\alpha_n} + \lambda_3^{\alpha_n} - 3) \quad (4)$$

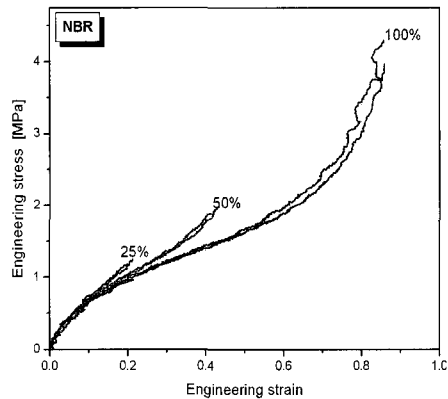
여기서, C_{ij} , α_n, μ_n 는 시험결과로부터 결정되는 재료상수이다.

고무는 변형을 받으면 초기 상태의 분자구조가 바뀌고 재배열됨으로서 강성이 낮아지고 댐핑 특성이 변하게 된다. 이러한 응력-변형을 완화 현상을 Mullins(mullins)효과⁸라고 하며 카본 블랙으로 충전된 고무에서 특히 잘 나타난다. 즉, 고무의 강성은 경로 종속(history dependent)적인 관계를 나타낸다. 이러한 특성으로 고무는 부하(loading)와 제하(unloading)시의 응력-변형률 곡선이 다르며 초기 응력-변형률 곡선을 다시 반복하지 않고 동일 변형률 구간에서 3-5번 정도 반복하중을 받아야 특성이 안정화된다.

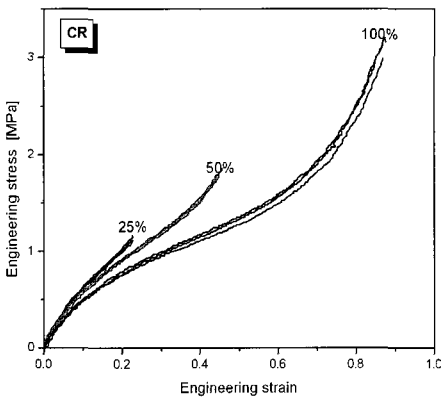
Figure 8은 각 재료에 대해 상온에서 25%, 50%, 100% 변형률 범위에서 안정화된 응력-변형률 관계를 나타낸 것으로 변형률이 클수록 강성이 완화된 것을 알 수 있었다.



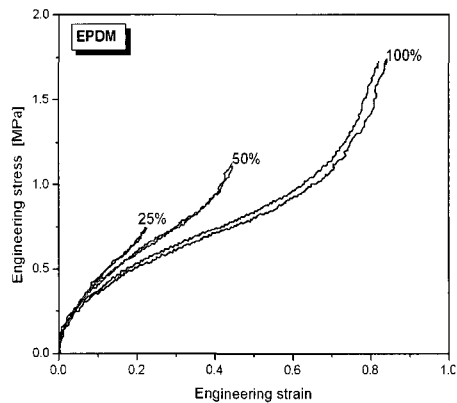
(a) NR



(b) NBR



(c) CR



(d) EPDM

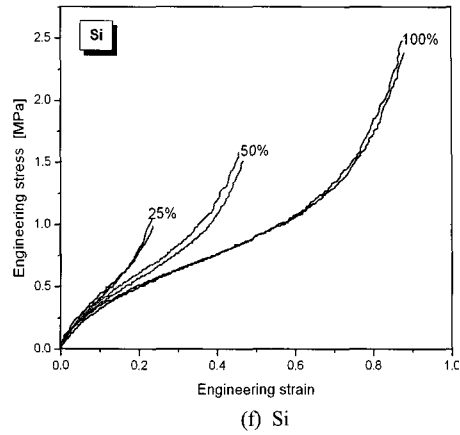
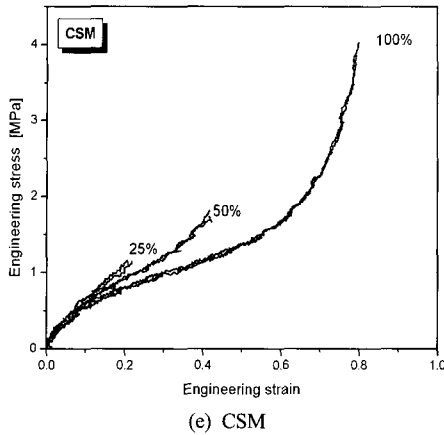


Figure 8. Stress-strain curve at various strain ranges

단축인장과 이축인장시험을 통해 얻어진 응력-변형률 결과를 변형률 에너지함수로부터 구해진 응력-변형률 관계식을 이용하여 Figure 9에서와 같이 무니-리블린(Mooney-Rivlin) 2항과 오그덴(Ogden) 3항의 비선형 재료상수를 결정하였다.⁹ Table 2-3에서와 같이 구해진 재료상수는 고무부품의 유한요소 해석에 필요한 물성 데이터로 활용될 것이며, 실제 사용되는 부품과 동일한 변형률 수준에서 물성시험이 이루어져야 보다 정확한 고무부품의 특성을 예측할 수 있을 것이다.

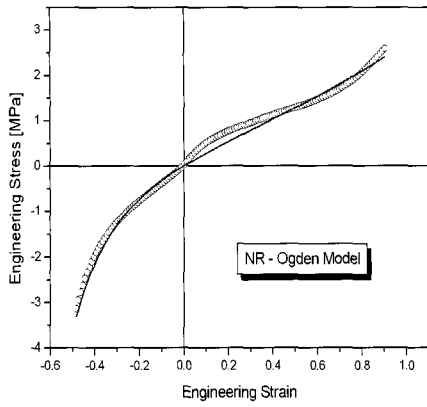
이상으로 선정된 천연고무 및 합성고무에 대해 단축인장, 이축인장 상태에서 상온, 고온, 저온 및 노화 등 다양한 시험 조건에 따른 물성시험을 통하여 기계적 물성을 알아보았다. 앞에서 언급한 바와 같이 고무재료의 기계적 물성이나 동력학적 거동은 비록 같은 원료 고무를 사용하더라도 가황제의 종류나 노화 방지제의 종류나 양, 보강제나 연화제의 양 등에 따라 전혀 다르기 때문에 정확한 물성을 파악하기 위해서는 반드시 물성시험 및 평가가 뒤따라야 할 것이다.

Table 2. Rubber material coefficient(Mooney-Rivlin)

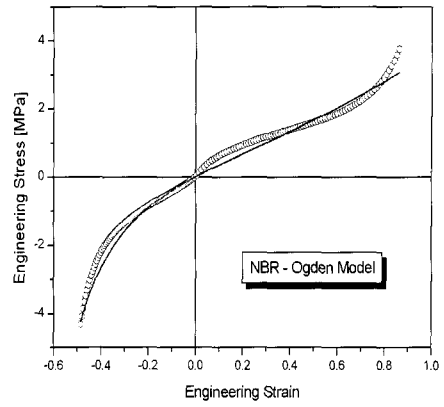
Material	Hardness(HD)	C01	C10	Shear modulus(G)
NR	63	0.587	0.0	1.174
NBR	69	0.656	0.0	1.312
CR	66	0.170	0.806	1.952
EPDM	61	0.369	0.103	0.944
CSM	65	0.598	0.317	1.830
Si	68	0.257	0.337	1.188

Table 3. Rubber material coefficient(Ogden)

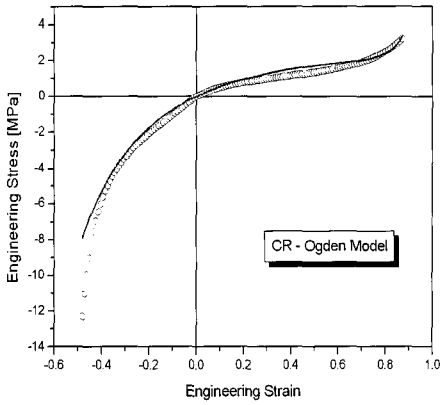
Material	μ_1	α_1	μ_2	α_2	μ_3	α_3	G
NR	0.53	2.876	0.054	4.473	0.079	2.854	0.995
NBR	0.001	1.012	0.731	3.39	0.001	2.305	1.235
CR	219.2	0.012	129.1	0.012	0.001	34.16	2.106
EPDM	0.004	1.305	0.799	1.214	0.624	1.603	0.987
CSM	0.010	7.55	0.001	13.73	2.34	1.37	1.980
Si	0.001	22.18	0.001	16.97	508.2	0.005	1.290



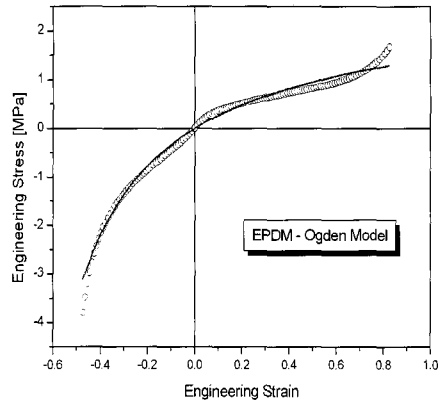
(a) NR



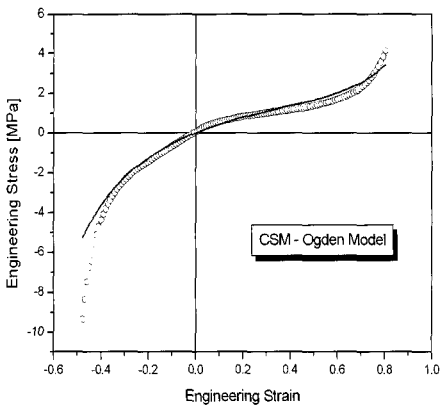
(b) NBR



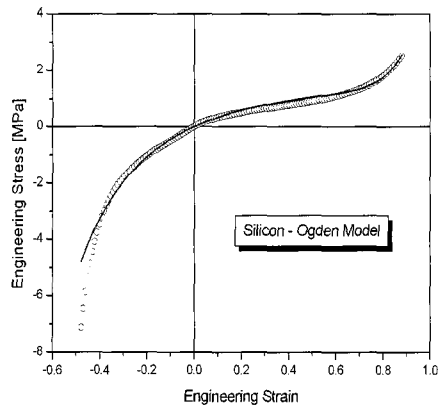
(c) CR



(d) EPDM



(e) CSM



(f) Si

Figure 9. Stress-strain curve at various strain range

IV. 결 론

고무재료의 기계적 물성을 정확하게 파악하기 위해서는 여러 가지 환경조건과 하중상태에서의 물성평가가 이루어져야한다. 본 연구에서는 6종의 고무재료에 대한 물성시험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 고무재료 물성시험은 재료의 기계적 특성을 파악하기 위한 시험으로 본 연구에서는 단축인장, 이축인장상태에서 상온, 고온, 저온 및 노화 등 다양한 환경조건에서 시험을 통하여 물성을 확보하였다.

(2) 상온, 고온, 저온 등 다양한 온도에서 물성 시험한 결과, 온도가 높아질수록 강성이 감소하였으며 저온에서의 강성변화가 크게 나타남을 알 수 있었다.

(3) 열 노화된 고무재료의 경도변화는 온도가 높고 시간이 길수록 증가하였으며 신율은 감소하는 경향을 나타내었다. 또한, 온도가 낮은 70 °C에서는 노화시간에 따른 특성변화가 크지 않았으나 100 °C에서는 강성변화가 뚜렷하게 나타나 고무재료의 노화물성을 파악할 수 있었다.

(4) 동 특성시험을 통하여 노화시간이 길수록 저장탄성계수는 증가하였으며 손실계수는 감소하는 경향을 알 수 있었으며 고무재료에 대한 유리전이 온도를 파악하였다.

(5) 변형을 변화에 따른 물성시험을 통해 고무부품의 유한요소 해석에 필요한 무니-리블린 2항과 오그덴 3항의 비선형 재료상수를 결정하였다.

(6) 본 연구를 통하여 다양한 환경조건에서의 고무재료에 대한 물성 데이터베이스를 구축하였으며 이 물성 데이터의 활용으로 고무재료 개발 및 부품의 품질향상에 크게 기여하리라 기대된다.

후 기

본 논문은 과학기술부 국책연구개발사업인 전자부품 신뢰성 설계기술사업의 연구결과의 일부이며 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. L. R. G. Treloar, "The Physics of Rubber Elasticity", Clarendon press, Oxford 3th Edition, 1975.
2. F. R. Eirich, "Science and Technology of Rubber", Academic press, New york, 1978.
3. P. K. Freakley and A.R. Payne, "Theory and Practice of Engineering with Rubber", Applied Science Publishers LTD., 1978.
4. R. P. Brown "Physical Testing of Rubber", Chapman & Hall 3th Edition, 1996.
5. W. D. Kim and C. S. Woo, "A Study on the Equibiaxial Tension Test of Rubber Material", *Trans. of KSAE*, 11(5), 95-104 (2003).
6. R. P. Brown, T. Burtler, and S. W. Hawley, "Ageing of Rubber-Accelerated Heat Ageing test Results", *RAPRA Technology*, 2001.
7. R. P. Brown and T. Burtler, "Natural Ageing of Rubber - Changes in Physical Properties over 40 Years", *RAPRA Technology*, 2000.
8. L. Mullins, "Softening of Rubber by Deformation", *Rubber Chem. Tech.*, 42, 339-362 (1969).
9. R. W. Ogden, "Large Deformation of Isotropic Elasticity: on the Correlation of Theory and Experiment for Incompressible Rubberlike Solids", *Proc. of the Royal Society(A)*, 326, 565-584 (1972).